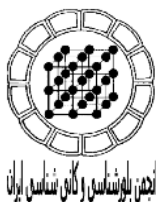
مجله
بلورشناسی و کانی شناسی ایران

مقاله پژوهشی

سال سی و یکم، شمارهٔ سوم، پاییز ۱۴۰۲، از صفحهٔ ۵۸۳ تا ۵۹۰



سنتز و مشخصه‌یابی نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 و بررسی اثر هم افزایی آن بر تالوآمین اتوکسیله در فرایند تعلیق‌زدایی از نفت خام

فروغ محمدی، هاله ثنایی‌شعار*، الهام طحان‌پسر

گروه شیمی، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران

(دریافت مقاله: ۱۴۰۱/۱۱/۲۶، نسخه نهایی: ۱۴۰۲/۱/۲۳)

چکیده: در این پژوهش، نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 سنتز شد و ویژگی‌های آنها با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، پراش سنج پرتوی ایکس (XRD)، طیف‌سنج تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR) و مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM) بررسی گردید. افزون بر این، عملکرد نانوذرات Fe_3O_4 به همراه روکنشگر تالو آمین اتوکسیله (TAE) در تعلیق‌زدایی نفت خام با آزمایش بطری ارزیابی شد. ترکیب نانوذرات Fe_3O_4 و TAE بازده جدایش آب از نفت را تا ۹۴ درصد بهبود بخشیده و مصرف تعلیق شکن تجاری را کاهش می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: *نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4؛ امولسیون آب در نفت خام؛ تعلیق شکن؛ بازده تعلیق زدایی؛ تالوآمین اتوکسیله.*

[DOR: 20.1001.1.17263689.1402.31.3.13.8]

[DOI: 10.61186/ijcm.31.3.583]

مقدمه

بیشتر نفت خام استخراج شده به صورت نامیزه (امولسیون) است، بنابراین آب موجود در آن باید جدا شود [۱]. این امولسیون‌ها به دلیل آسیب‌هایی که وارد می‌کنند، از جمله خوردگی و مسمومیت کاتالیزورها در عملیات پایین دستی پالایشگاه، در صنعت نفت بسیار مضر هستند از این رو، پیش از حمل و نقل یا عملیات تصفیه، باید آب را به طور کامل از نفت خام جدا کرد [۲]. در فرآیند پالایش، نفت خام ورودی با یک "آب شستشوی" تازه مخلوط می‌شود تا نمک‌های محلول در آب و جامدهای آبدوست استخراج شوند. آب موجود در امولسیون نفت خام (امولسیون W/O) اغلب توسط هیدروکربن‌ها به شکل آسفالتین، رزین تثبیت می‌شود. این نامیزه‌سازهای طبیعی روی سطح مشترک آب و روغن جمع شده و باعث می‌شوند تا لایه‌ای پایدار پیرامون قطره‌های آب تشکیل شود که از ادغام قطره‌های آب پراکنده جلوگیری می‌کنند. در فرآیند نمک زدایی پالایشگاه، آب شستشو با نفت خام مخلوط می‌شود تا نمک‌های محلول از بین برود. تعلیق شکن به امولسیون تزریق شده و کامل مخلوط می‌شود. سپس، امولسیون شکسته شده و در پی آن، آبگیری نفت خام رخ می‌دهد [۳]. امروزه، تعلیق شکن‌های شیمیایی پرکاربردترین مواد برای حذف امولسیون نامطلوب آب در نفت خام هستند [۴]. از مشکلات استفاده از تعلیق‌شکن تجاری، فرمول‌بندی آن بوده که دربردارنده حلال آلی است و موجب معایبی از جمله اشتعال‌پذیری و سمیت می‌شود. از مشکلات دیگر تعلیق شکن‌های تجاری گران بودن آنهاست که هزینه عملیات تصفیه را افزایش می‌دهد [۵].

در دهه‌های اخیر نانوفناوری نقش مهمی در بهبود بسیاری از صنایع و فناوری‌ها چون علوم محیطی، انرژی، الکترونیک، مواد غذایی، لوازم آرایشی، پزشکی و هوافضا داشته است. به تازگی، صنعت نفت و گاز نیز به طور فزاینده‌ای به استفاده از فناوری نانو علاقمند شده است [۶]. از جمله پژوهش‌های انجام شده در زمینه استفاده از نانومواد در فرایند تعلیق شکنی می‌توان به کار پنگ و همکارانش اشاره کرد [۷]. آنها یک تعلیق شکن نانومغناطیسی به نام M-EC را از پیوند اتیل سلولز فعال سطحی (EC) بر سطح نانوذرات مغناطیسی ساخته و برای

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۳۸۰۴۷۰۳۹۷، نمابر: ۰۶۱۳۳۳۲۹۲۰۰، پست الکترونیکی: hsanaei@iauahvaz.ac.ir

حذف آب از امولسیون نفت سنگین رقیق شده آزمایش کردند [۷]. لی و همکارانش [۸] یک تعلیق‌شکن مغناطیسی جدید، به نام M-۵۰۱۰ را که یک نوع تعلیق‌شکن تجاری از نوع پلی اتر پلی پال است از واکنش $Fe_3O_4@SiO_2$ با گروه اپوکسی عامل‌دار شده سنتز کردند؛ این تعلیق شکن در حال حاضر در میادین نفتی استفاده می‌شود.

نانوذرات مغناطیسی (MNPها) آهن در بسیاری از صنایع از جمله صنایع نفت و گاز استفاده شده‌اند. روش‌های متعددی برای سنتز این نانوذرات به کارفته است که می‌توان به روش سل ژل و هم رسوبی اشاره نمود [۹]. در این پژوهش با هدف کاهش میزان استفاده از تعلیق‌شکن تجاری، ترکیب موثر $MNP-Fe_3O_4$ها و تالوآمین اتوکسیله (TAE) برای بهبود تعلیق‌زدایی امولسیون‌های W/O به کار رفته است. به این صورت که تالوآمین اتوکسیله به مقدار ۵، ۱۰ و ۱۵ مول به طور جداگانه با تعلیق‌شکن و نانوذرات مغناطیسی مخلوط می‌شود تا امولسیون‌های نفت خام را بشکنند. اثر سه نوع TAE همراه با مصرف $MNPs-Fe_3O_4$ بررسی شده است.

روش پژوهش

مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

$FeCl_2.4H_2O$، $FeCl_3.6H_2O$ و محلول آمونیوم 25% ($NH_3.H_2O$) از شرکت سیگما آلدریچ خریداری شده و بدون خالص‌سازی بیشتر استفاده گردیدند. نمونه تعلیق‌شکن تجاری و نفت خام از مخازن جنوب ایران تهیه شد. مشخصه‌ها و ترکیب شیمیایی نمونه نفت خام در جدول ۱ آورده شده است. در آزمایش‌ها، از آب یونزدایی شده استفاده شد. همه مواد شیمیایی بدون تصفیه استفاده گردیدند.

TAE-5، TAE-10 و TAE-15 مورد استفاده در این کار از شرکت کوپلیمر اصفهان تامین شد که برخی از ویژگی‌های فیزیکی و سطحی ذرات در جدول ۲ آورده شده است.

اندازه و ریختار نانوذرات با یک میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM، TESCAN MIRA3-XMU) با ولتاژ شتاب‌دهنده ۳۰ –۰/۲کیلوولت مشخص شد. الگوی پراش پرتوی ایکس (XRD) نمونه ها با پراش سنج Rigaku Ultima IV (ریگاکو، ژاپن) با استفاده از تابش CuKα (λ = ۱/۵۴۰۶nm) ثبت شد. برای بررسی سطح نانوذرات، طیف‌های تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR) آنها با طیف‌سنج IR Perkin-Elmer BX-II با استفاده از قرص KBr به‌دست آمد. ویژگی‌های مغناطیسی نمونه‌ها با یک مغناطیس‌سنج نمونه ارتعاشی (VSM، مدل MDKFT، ایران) بررسی شد.

جدول ۱ مشخصه‌های نفت خام.

ویژگی فیزیکی/ مقدار	درصد وزنی
درجه API در ۱۵ درجه سانتیگراد	۳۰
وشکسانی در ۲۰ درجه سانتیگراد (mm^2/s)	۳۶
مقدار نمک (P.T.B)	۵
درصد آسفالتین	۴/۵
درصد رزین	۸
درصد ترکیبات اشباع	۴۶
درصد ترکیبات آروماتیک	۳۲
درصد آب و رسوب‌های دیگر	۵

جدول ۲ ویژگی‌های فیزیکی تالو آمین اتوکسیله.

TAEs[a]	مول EO[b]	HLB[c]	TAV[d]	pH
TAEs-5	۵	۵	۱۰۵-۱۱۵	۸/۹
TAEs-10	۱۰	۵/۱۲	۷۰-۸۰	۸/۹
TAEs-15	۱۵	۳/۱۴	۵۲-۶۲	۸/۹

[b]: گاز اتیلن اکساید

[c] HLB کمتر از ۱۰: ناآمیزه ساز آب در روغن، بیشتر از ده به عنوان ناآمیزه ساز آب در روغن و تا ۱۵ به عنوان تر کننده

[d] : مقدار آمین کل برابر با تعداد میلی گرم هیدروکسید پتاسیم که معادل قدرت بازی در یک گرم از نمونه است.

[DOR: 20.1001.1.17263689.1402.31.3.13.8]
[DOI: 10.61186/ijcm.31.3.583]

تهیه آب در امولسیون نفت خام

امولسیون های آب در نفت خام با افزودن ۵ درصد حجمی آب به نفت خام در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد تهیه شده و هم‌زن کاملاً مخلوط شدند. امولسیون برای هفته ها بدون جداسازی فاز پایدار بود.

سنتز $MNPs\text{-}Fe_3O_4$

$MNP\text{-}Fe_3O_4$ها به روش هم رسوبی شیمیایی تهیه شدند. به طور خلاصه، ۳٫۹۸ گرم (۰٫۰۲ مول) از $FeCl_2.4H_2O$ و ۱۰٫۸۱ گرم (۰٫۰۴ مول) از $FeCl_3.6H_2O$ در ۱۲۰ میلی لیتر آب یونزدایی شده حل شدند، نیتروژن به مدت ۲۰ دقیقه با سرعت جریان ۲۵ میلی لیتر بر ثانیه به واکنش دمیده شد. مخلوط برای ۱۵ دقیقه هم زده شد. محلول نارنجی تیره به دست آمده در یک فلاسک ته گرد سه گردنی ریخته شد. پس از آن، دما در ۸۰ درجه سانتی گراد تنظیم گردید و در مجموع، ۱۰۰ میلی لیتر محلول آمونیاک قطره قطره در شرایط هم زدن شدید (۱۰۰۰ دور در دقیقه) و حفاظت گاز نیتروژن در ۳۰ دقیقه اضافه شد. سپس محلول به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به سرعت هم زده شد. پس از خنک شدن به طور طبیعی و رسیدن به دمای محیط، فراورده نهایی با استفاده از آهنربا جمع آوری گردید و چند بار با اتانول و آب یونزدایی شده شسته شد. پس از آن، $MNP\text{-}Fe_3O_4$ ها در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۰ ساعت خشک شدند.

ارزیابی تعلیق شکن

اثر $MNPs\text{-}Fe_3O_4$ها و TAEها بر عملکرد تعلیق‌شکن شیمیایی تجاری نخست، نمونه ای بدون نانوذرات و دربردارنده ۱۰۰ppm از تعلیق شکن صنعتی (مرجع ۱۰۰) تهیه شد. به همین ترتیب، مرجع ۳۰ با تنها ۳۰ درصد تعلیق شکن صنعتی نیز تولید شد. هر دو نمونه به عنوان حالت های مرجع انتخاب شدند و نتایج آزمایش عملکرد تعلیق زدایی با آنها مقایسه شد. پس از آن، $MNPs\text{-}Fe_3O_4$ها و TAEها براساس جدول ۳ به نمونه های مرجع ۳۰ اضافه شده و به ترتیب با دستگاه فراصوت و هم زن کاملا مخلوط شدند. پس از این مرحله، میزان جداسازی آب به روش آزمایش بطری اندازه گیری شد و موثرترین ترکیب بر این اساس مشخص شد.

آزمایش بطری

تعلیق شکن صنعتی مورد بررسی به ۱۰۰ میلی لیتر امولسیون نفت خام اضافه شد و $MNP\text{-}Fe_3O_4$ ها همراه با TAE ها جداگانه با یک سرنگ ریز به امولسیون تزریق شدند. نمونه پس از مخلوط شده در یک استوانه مدرج ریخته شده و سپس روی همزن دستی در حمام آبی با دماهای مختلف عملکرد امولسیون زدایی در زمان های مختلف با اندازه گیری آب جدا شده از نمونه امولسیونی بررسی شد. سرانجام بازدهی تعلیق زدایی براساس رابطه زیر محاسبه شد [۱۰]:

$$DE\ (\%) = V_/\ V_0 \times 100 \qquad (۱)$$

که در آن V حجم آب جدا شده و V_o حجم آب اولیه است. خطای نسبی در برآورد حجم آب جدا شده از آزمایش بطری حدود ۳ درصد است.

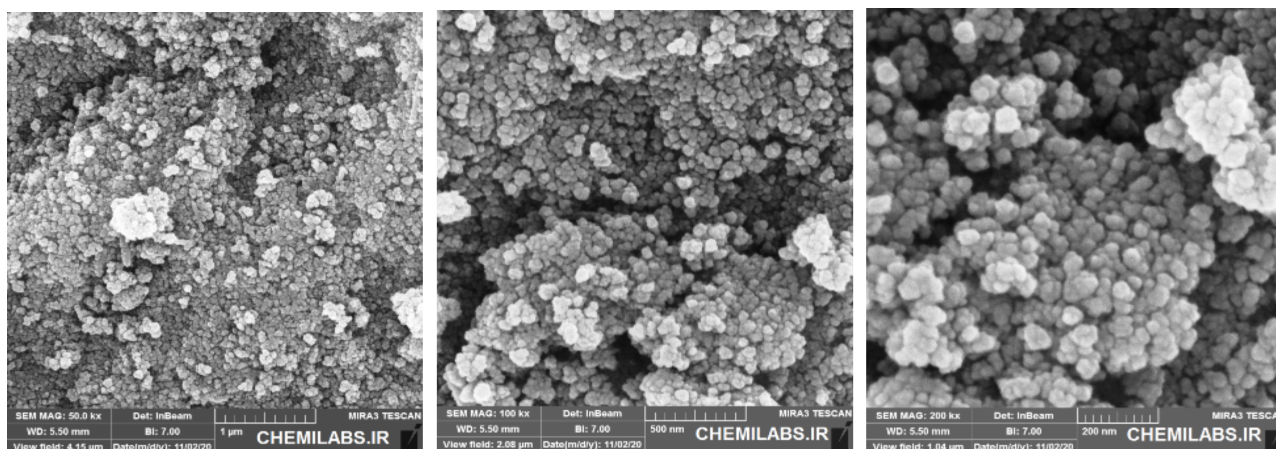
بحث و بررسی

مشخصه‌های $MNPs\text{-}Fe_3O_4$ های سنتز شده

اندازه و ریختار $MNP\text{-}Fe_3O_4$ ها براساس تصاویر FESEM آنها (شکل ۱) مشخص شد. دیده می‌شود که این نانوذرات به صورت ساختارهای کروی هستند [۱۱].

جدول ۳ اثر غلظت های مختلف تالو آمین اتوکسیله (ppm) به همراه ۱ ppm از MNP ها بر کارایی تعلیق زدایی مرجع ۳۰ در دماهای مختلف.

زمان (دقیقه)	DE%	زمان (دقیقه)	DE%	زمان (دقیقه)	DE%	نسبت	نوع تعلیق شکن
۷۰°C		۵۰°C		۲۵°C			
۷۰	۶۶	۱۲۰	۶۰	۲۰۰	۵۵	۹:۱	TAE-5:MNP
۳۰	۹۴	۶۰	۸۵	۱۶۵	۷۵	۶:۱	TAE-10:MNP
۵۰	۶۸	۹۵	۶۵	۱۸۰	۶۰	۳:۱	TAE-15:MNP



شکل۱ تصاویر FESEM از نانو ذرات Fe_3O_4.

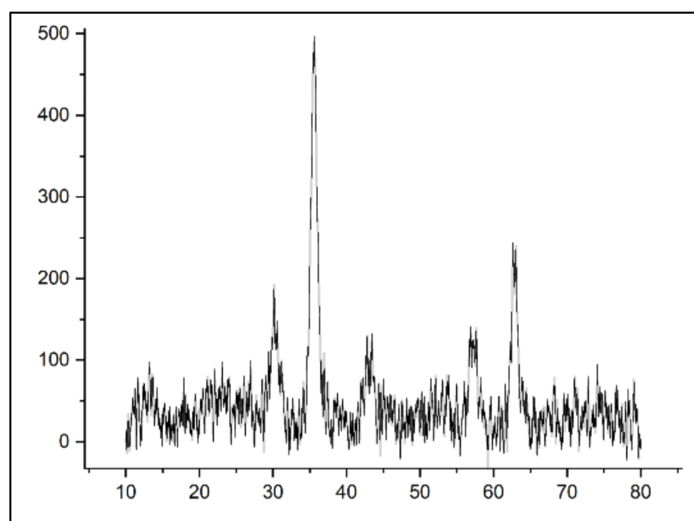
شکل ۲ الگوی پراش پرتوی ایکس نمونه‌های سنتز شده با دمای پخت ۵۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰ و ۸۰۰ درجه سانتی گراد را نشان می دهد. آنها ساختار بلوری مکعبی تک فاز و خالص را نشان می دهند. در الگوهای پراش پرتو ایکس، همه نمونه‌ها پنج قله اصلی به ترتیب مربوط به صفحه‌های (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۵۱۱) و (۴۴۰) هستند که با کارت استاندارد ۱۹-۰۶۲۹ JCPDS همخوانی دارند و ساختار Fe_3O_4 را تایید می کنند. میانگین اندازه ذرات براساس داده های مربوط به الگوهای XRD و با استفاده از رابطه شرر به طور تقریبی محاسبه شد [۱۲].

$$D = K\lambda / (\beta \cos \theta) \quad (۲)$$

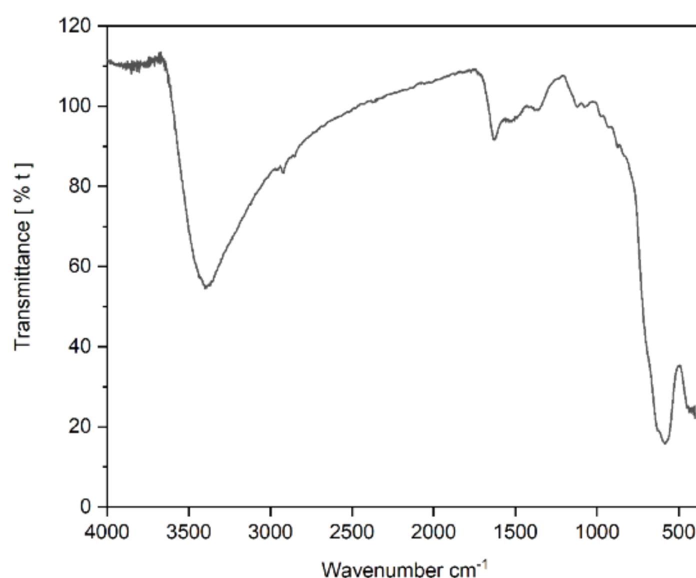
در این رابطه، D (nm) متوسط اندازه بلورک نانوذره است؛ K به اصطلاح ضریب شکل بوده که مقدار آن در اینجا حدود ۰٫۹ است، λ طول موج پرتوی ایکس (۵۴۰۶٫۱ nm)، β پهنای کامل در نیم ارتفاع بیشینه (FWHM) قله بر حسب رادیان و θ زاویه براگ آن قله است. متوسط، اندازه بلورک‌های MNPs-Fe_3O_4 ها با استفاده از رابطه شرر ۸۳ نانومتر به دست آمد.

شکل ۳ طیف FT-IR نانو ذرات Fe_3O_4 را نشان می دهد. نوار جذب MNP-Fe_3O_4 ها در ۳۳۹۷ cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی OH، نوار جذب در ۱۶۳۲ cm^{-1} مربوط به مد کششی O-H و نوار جذب در ۵۸۶ cm^{-1} نشان‌دهنده مد کششی Fe-O است که تأیید می کند که گروه‌های هیدروکسیل سطح MNP-Fe_3O_4ها را پوشانده اند [۱۳].

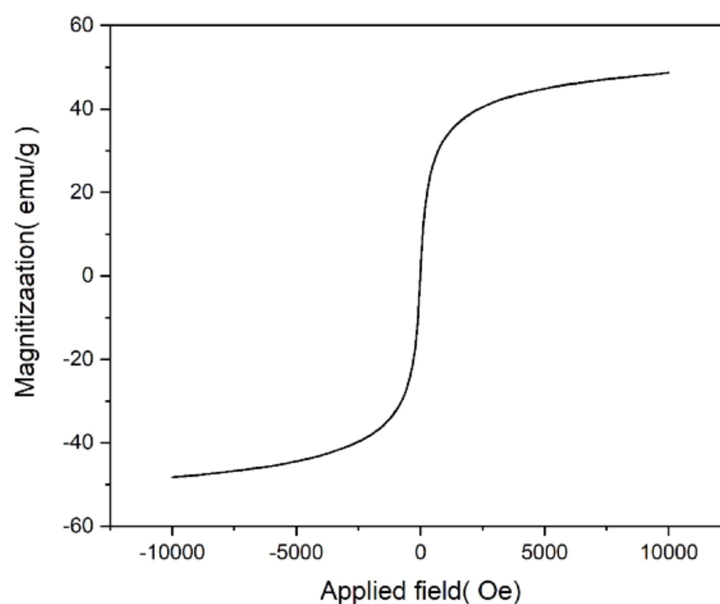
رفتار ابرپارامغناطیسی MNP-Fe_3O_4 ها با منحنی های VSM در شکل ۴ نشان داده شده است. مقدار مغناطش اشباع نمونه سنتز شده ۴۸٫۶۴ emu/g است [۱۴].



شکل ۲ الگوی XRD نانو ذرات Fe_3O_4.



شکل ۳ طیف FT-IR نانوذرات Fe_3O_4.



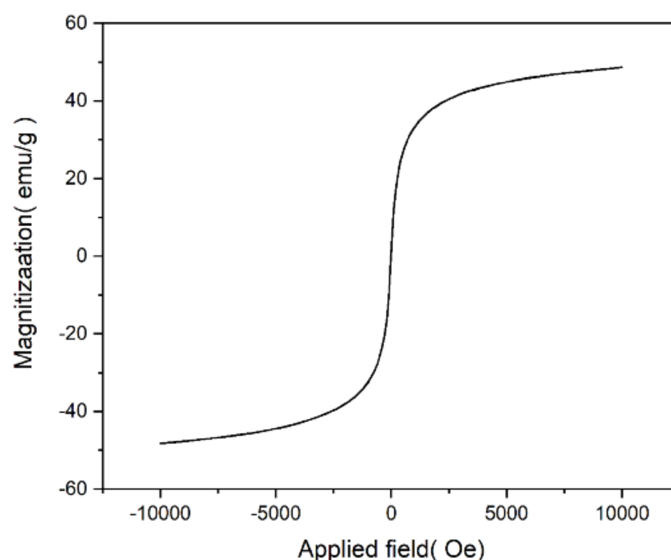
شکل ۴ الگوی VSM نانوذرات Fe_3O_4.

اثر $MNP-Fe_3O_4$ ها بر بازده آبگیری

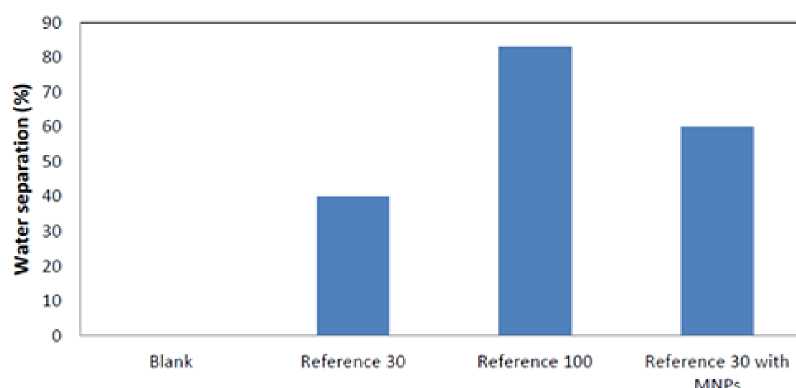
اثر مقدارهای متفاوت $MNP-Fe_3O_4$ها بر تعلیق زدایی در شکل ۵ نشان داده شده است. دیده می‌شود که مقدار بهینه از نمونه سنتز شده ppm ۱ است. برای مقادیر بیشتر از مقدار بهینه، برهمکنش نانوذرات Fe_3O_4 افزایش می‌یابد که منجر به کاهش فعالیت سطحی آنها شده و سرانجام بازده تعلیق زدایی کاهش می یابد. شکل ۵ کارایی تعلیق زدایی را در بهترین شرایط با روش آزمایش بطری نشان می دهد. بر این اساس، افزودن ذرات منجر به افزایش ۳۵ درصدی نمونه مرجع ۳۰ می شود.

مقدار ۱، ۳، ۶، ۹، ۱۲، ۱۵ppm از هر یک از سه تالوآمین اتوکسیله و ppm ۱ از $MNP-Fe_3O_4$ ها به نمونه مرجع ۳۰ اضافه شد. شکل ۶ نشان می‌دهد که نمونه های دارای TAE-10 بازدهی بیشتری از سایر نمونه ها دارند که می توان گفت که TAE-10 در بین روکنشگر های آزمایش شده بهترین بوده است. این نتیجه را می توان بر اساس تعادل آبدوست–چربی

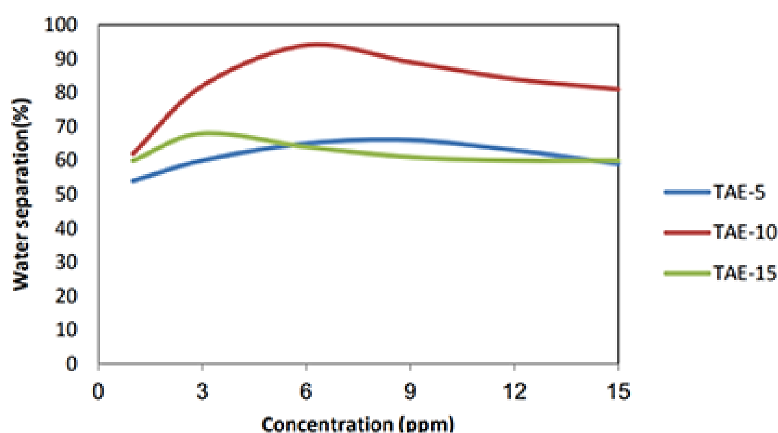
دوست (HLB) روکنشگرهای غیریونی توضیح داد. TAE-5 به دلیل HLB پایین، تمایل کمتری به مهاجرت به فاز میان آب و نفت خام دارد. افزون بر این، TAE-15 دارای HLB بالایی است، با این حال، پیوند هیدروژنی بین گروه OH و آسفالتین باعث ناپایداری قطره‌های آب می شود، اما به علت آب دوستی بالای TAE-15 ، باعث به دام افتادن بخش بیشتری از TAE-15 در فاز آبی، به جای جذب در فاز میان آب و نفت خام می‌گردد.



شکل ۴ الگوی VSM نانو ذرات Fe_3O_4.



شکل ۵ نتایج آزمایش بطری MNPها در غلظت ۱ ppm بر بازده تعلیق‌زدایی مرجع ۳۰ با زمان ته‌نشینی ۲ ساعت و دمای ۷۰ درجه سانتیگراد.



شکل۶ اثر غلظت‌های مختلف تالو آمین اتوکسیله (ppm) به همراه نانوذرات مغناطیسی ۱ ppm بر بازده تعلیق زدایی مرجع ۳۰ (آزمایش بطری).

[DOR: 20.1001.1.17263689.1402.31.3.13.8]

[DOI: 10.61186/ijcm.31.3.583]

اثر دما بر بازدهی تعلیق زدایی

برای بررسی اثر دما بر فرایند جدایش آب از نفت، آزمایش بطری برای مرجع ۳۰ در دماهای ۲۵، ۵۰ و ۷۰ درجه سانتی‌گراد با غلظت بهینه TAEها انجام شد (شرایط دیگر یکسان بود). عملکرد غلظت های مختلف تالو آمین اتوکسیله برای سه دمای مختلف در جدول ۳ آورده شده است. با افزایش دما از ۲۵ درجه سانتیگراد به ۷۰ درجه سانتیگراد، زمان تعلیق زدایی کاهش می یابد که می توان نتیجه گرفت که افزایش دما منجر به کاهش وشکسانی نفت خام و همچنین باعث بی ثباتی امولسیون ناشی از حرکت قطره‌های آب می‌شود [۱۵]. افزایش دما حرکت بین دو قطره آب را افزایش داده و قطره‌ها به هم می‌پیوندند. بنابراین دمای تعلیق زدایی نقش مهمی در میزان جداسازی آب از امولسیون‌های W/O دارد.

اثر TAE-10 و MNPs-Fe_3O_4 بر بازدهی تعلیق زدایی

چنان که بیان شد، آزمایش بطری بار دیگر برای بررسی اثر زمان ته‌نشینی بر کارایی تعلیق زدایی (٪ DE) در حضور نانوذرات Fe_3O_4 انجام شد. آزمایش زمان ته‌نشینی برای مقدار بهینه TAEها که منجر به بازدهی ۹۴ درصد گردیده (بالاترین مقدار ممکن) بررسی شد. زمان ته نشینی در مورد نمونه مرجع ۳۰، دو ساعت بود، در حالی که نمونه با TAE-10 و MNP-Fe_3O_4 ها (اضافه شده به مرجع ۳۰) زمان ته نشینی حدود ۳۰ دقیقه در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد را داشت .

برداشت

این پژوهش نشان داد که عملکرد تعلیق‌زدایی با استفاده از MNP-Fe_3O_4 ها و TAE-10 به شدت بهبود می‌یابد. به دلیل فعالیت بیشتر و آب دوستی نانوذرات نسبت به تعلیق شکن ماکرومولکولی، نانوذرات از لایه‌های سطحی آب/نفت عبور کرده، به فاز آب رسیده و چگالی آن را افزایش می‌دهند؛ بنابراین لایه سطحی از بین می‌رود و آب از امولسیون W/O جدا می‌شود. با توجه به نتایج، TAE-10 به دلیل HLB مناسب، نسبت به سایر تالو آمین اتوکسیله های مورد استفاده در این پژوهش، اثر تعلیق زدایی بهتری را نشان داد و مقدار TAE-10 استفاده شده، ۶ ppm بود. نانوذرات مغناطیسی و TAE-10 در دمای بالا در بهبود بازده تعلیق زدایی عملکرد موثرتری دارند. از مهمترین ویژگی‌های شیمیایی روکنشگر غیریونی خنثی بودن آن است، آنها یون مخالف ندارند، بنابراین باعث خوردگی نمی شوند. استفاده همزمان از نانوذرات مغناطیسی و TAE-10 باعث کاهش مقدار مصرفی تعلیق شکن صنعتی شده که باعث کاهش هزینه فرآوری نفت خام و اثر نامطلوب تعلیق شکن صنعتی بر محیط زیست می‌شود.

قدردانی

از دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اهواز برای امکانات آزمایشگاهی ارائه شده قدردانی می‌شود.

مراجع

[1] Atta A.M., Abdullah M.M.S., Al-Lohedan, H.A., Ezzat, A.O., *"Demulsification of heavy crude oil using new nonionic cardanol surfactants"* J. Mol. Liq. 13 (2020) 3403.

[2] Fan G., Lyu R., Gao X., Liang C., Wang C., *"MPEG grafted quaternized carboxymethyl chitosan for demulsification of crude oil emulsions"*, J. Appl. Polym. Sci. 135 (2018) 45867.

[3] Al-Sabagh A.M., Kandile N.G., Noor El-Din M.R., *"Functions of demulsifiers in the petroleum industry"*, Sep. Sci. Technol. 46 (2011) 1144–1163.

[4] Tubuke Mwakasala B. T., Kang W., Yin X., Geng J., Zhao Y., Yang H., *"Demulsifier performance at low temperature in a low permeability reservoir"*, Pet. Sci. Technol. 34 (2016) 1905.

[5] Inamuddin B. R., Asiri A. M., *“Green sustainable process for chemical and environmental engineering and science: biosurfactants for the bioremediation of polluted environments*”, Elsevier, (2021) pp.107.

[6] Nassar N.N., Hassan A., Vitale G., *"Comparing kinetics and mechanism of adsorption 19 and thermo-oxidative decomposition of Athabasca asphaltenes onto TiO_2, ZrO_2, and CeO_2 20 nanoparticles"*, Appl. Catal. 484 (2014) 161.

[7] Peng J., Liu Q., Xu Z., Masliyah J., *"Novel magnetic demulsifier for water removal from diluted bitumen emulsion"*, Energy Fuels. 26 (2012) 2705.

[8] S. Li, N. Li, S. Yang, F. Liu, J. Zhou, *"The synthesis of a novel magnetic demulsifier and its application for the demulsification of oil-charged industrial wastewaters"*, J. Mater. Chem. A. 2 (2014) 94.

[9] Hasanpour A., Niyaifar M., ,Asan M., Amighian J,2012. *“Preparation of Fe_3O_4-ZnO core-shell nanopowders and comparison of their magnetic and optical Properties”*, Iranian Journal

[13] S. Naghibi, H. Sahebi, *"Employment of modified* Fe_3O_4 *nanoparticles using thermo-sensitive polymer for extraction and pre-concentration of cefexime in biological samples."* Biomed. Chromatogr 32 (2017) e4082.
[14] Mukhopadhyay A. N., Joshi K., Chattopadhyay G. D.,*"Facile Synthesis of PEG-Coated Magnetite* (Fe_3O_4) *Nanoparticles and their Prevention of the Reduction of Cytochrome C",* ACS Appl. Mater. Interfaces 4 (2012) 142.
[15] Al-Sabagh A., El-Kafrawy A. F., Noor El-Din M., El-Tabay A., E. Fakher, *"Some Factors Affecting the Demulsification Efficiency of Modified Alkyl Benzene Sulfonic Acid in Petroleum Industry",* Indian Chem. Eng. 58 (2016) 61. of Crystallography and Mineralogy 20 (4) (2012)759.
[10] Biniaz P., Farsi M., Rahimpour M.R., *"Demulsification of water in oil emulsion using ionic liquids: Statistical modeling and optimization",* Fuel. 56 (2011) 2936.
[11] Liu C., Shan Y., Zhu Y., Chen K., *"Magnetic monolayer film of oleic acid-stabilized* Fe_3O_4 *particles fabricated via Langmuir-Blodgett technique",* Thin Solid Films .518 (2009) 324.
[12] Liuhua Y., Hao G., Gu J., Zhou S., Zhang N, Jiang W., *"*Fe_3O_4/*PS magnetic nanoparticles: Synthesis, characterization and their application as sorbents of oil from waste water"*, J. Magn. Magn. Mater 394 (2015),14-21.